Charakterisierung einiger Membranfilter.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Carl Carius

Hauptmann a. D. aus Detmold.

Göttingen 1925.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Referent: Herr Prof. Dr. Zsigmondy.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es war von Interesse, die in der analytischen Chemie eingeführten, mehr und mehr Verbreitung findenden, aus Nitrozellulose bestehenden Membranfilter nach Zsigmondy und Bachmann genauer zu charakterisieren und Versuche anzustellen, die Bestimmtes über ihre Porengröße auszusagen gestatteten.

Das zu untersuchende Material bestand aus einer Sendung dreier verschiedener Filtersorten der Fa. E. de Haën, Hannover. Die Filter waren sämtlich aus demselben Stoff hergestellt. Sie unterschieden sich nur durch den bei der Fabrikation angewandten Grad der Trocknung. Die am wenigsten entwickelten Filter der I. Sorte waren am kürzesten, die der III. Sorte waren am längsten getrocknet. Die später in Wasser gelegten Filter schrumpften bei abermaliger Trocknung umso weniger je intensiver die erste Trocknung gewesen war. Die Filter der III. Sorte blieben bei der Behandlung mit Wasser unverändert.

Jedes Filter trug am Rande die von der Firma festgestellte Sekundenzahl vermerkt, in der 100 ccm Wasser bei 1 Atmosphäre Unterdruck die Filterfläche von 80 cm passierten. Die Filter waren feucht übersandt worden und wurden weiterhin unter destilliertem Wasser aufbewahrt.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob sich auch bei einer Prüfung mit physikalischen Mitteln Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten ergaben. Ein weiterer Zweck der Untersuchung bestand darin, die verschiedenen Filter auf ihre Porengröße zu prüfen und zu vergleichen.

Analysen der Filtersubstanz zur Feststellung ihres Stickstoffgehaltes ergaben aus:

Substanz getrocknet bei 110°	NO bei 0° 760 mm Hg	N_2
0,1274 gr	22,54 ccm	11,05 %
0,1470 „	25,97 „	11,04 „
0,1261 „	22,17 „	10,95 „

Der gefundene Stickstoffgehalt von etwa 11 % N_2 entspricht ungefähr dem Nitrierungsgrad einer Collodiumwolle. Die Analysen wurden im Nitrometer von Lunge ausgeführt. Die in Schnitzel geschnittene Substanz wurde durch konz. Schwefelsäure im Trichteraufsatz des Nitrometers gelöst. Zur Vermeidung des Entweichens von Stickoxydgasen während des Lösens wurde der Aufsatz nach Eingießen der Schwefelsäure durch einen Stopfen verschlossen.

Zur Prüfung des Verhaltens der Filter beim Trocknen wurden sie auf einer mit Alkohol abgeriebenen Glasplatte feucht ausgebreitet, zwei aufeinander senkrecht stehende Durchmesser gemessen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Der Durchmesser des Filters I. Sorte hatte sich nach dem Trocknen um 28 %, der Durchmesser der II. Sorte um 24 % der ursprünglichen Länge verkürzt. Der Durchmesser der III. Sorte blieb unverändert (Tab. I).

Tabelle I.

Filter Sorte	Durchmesser in cm feucht	Durchmesser in cm trocken	Abweichung in %
I	15	10,75	28,3
	15,5	11,15	28,1
	15,8	11,35	28,1
II	15,1	11,47	24,0
	15,6	11,9	23,7
	15	11,4	24,0
III	15,3	15,3	–
	15,3	15,3	–
	15,3	15,3	–

Bei zunehmendem Austrocknen stellte sich beim Filter I. Sorte vom Rande beginnend eine radial verlaufende, wellige Faltung ein, die bei schärferem Trocknen im Exsikator über konz. Schwefelsäure zu völliger Verbeulung des

Filters führte. Das Filter II. Sorte zeigte unter gleichen Bedingungen eine leichtere Wellung, die bei scharfem Trocknen sich über das ganze Filter erstreckte. Bei der III. Sorte blieben die Filter glatt wie in feuchtem Zustand. Bei der Durchfeuchtung der Filter durch Wasser oder Benzol trat — im durchscheinenden Lichte besonders gut sichtbar — eine streifig gekreuzte Zeichnung auf, die, solange das Filter feucht war, erkennbar blieb, mit fortschreitender Verdunstung der Flüssigkeit aber verschwand. Die sich kreuzenden Streifen waren glasig-durchsichtig, ähnlich gefettetem Papier und umschlossen weiß erscheinende Vielecke.

Die Filter ließen zwei verschieden aussehende Flächen erkennen. Die eine bei der Benutzung stets nach oben gekehrte Seite ist glänzend glatt, von celloidinpapierähnlichem Aussehen, schwer benetzbar, sodaß Wassertropfen kugelförmig liegen bleiben. Die andere Fläche erscheint matt und porös, saugt Wassertropfen rasch auf. Es ist augenscheinlich, daß die Poren an beiden Flächen verschieden groß sind, und daß ihr Durchmesser an der Glanzseite geringer ist als an der samtartigen Unterseite.

Es wurde versucht, ob sich auf mikroskopischem Wege eine Differenzierung innerhalb der Struktur der Gallerte an der Glanz- und Mattseite, soweit das Auflösungsvermögen des Mikroskops überhaupt einen Einblick in die Struktur gestattete, feststellen ließ.

Dank der liebenswürdigen Freundlichkeit der Herren Prof. v. Gaza und Dr. Meyeringh war es möglich, in der chirurgischen Klinik der Universität Dünnschnitte herzustellen. Die Schnitte wurden quer, diagonal und parallel zu den Filterflächen geführt. Es wurde folgendermaßen verfahren: das Filter wurde mit einer 10prozentigen Malachitgrünlösung intensiv gefärbt und dann getrocknet. Dann wurden 2 cm lange und breite Stücke des gefärbten Filters in Paraffin gebettet und mit einem Mikrotom etwa 10 μ bis 15 μ dick geschnitten. Nach Auffangen der Schnitte auf

Objektträgern unter warmen Wasser wurden sie getrocknet und das Paraffin durch Toluol herausgelöst. Nach dem Trocknen wurden sie in Kanadabalsam unter Deckgläsern fixiert. Bei der Anfertigung der Flachschnitte, d. h. der Schnitte parallel der Filterfläche, empfiehlt es sich, die Filterstreifen leicht gekrümmt in Paraffin zu betten, damit es gelingt, annähernd gleichlaufend mit der Fläche ein geeignetes Stück abzuheben. Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Prof. Reichenbach war es möglich, die Dünnschnitte sachgemäß zu mikroskopieren. Sie zeigen an der Glanzseite deutlich eine dichtere Anordnung von fester Substanz als an der Mattseite. Auch die körnige „globulistische" Struktur, wie sie Bachmann[1]) in der ultramikroskopischen Untersuchung über Gelatinegerinnung für Gele wahrscheinlich gemacht hat, war erkennbar.

Die Dünnschnitte dienten weiter dazu, mit Mikroskop und Mikrometerokular die Dicke der Filter zu bestimmen. Sie ergab sich für die drei Filtersorten schwankend zwischen 0,08–0,215 mm. Und zwar lagen die Dicken für die Filter I. Sorte zwischen 0,15 und 0,215 mm, für die Filter II. Sorte zwischen 0,13 und 0,17 mm, für die Filter III. Sorte zwischen 0,08 und 0,14 mm.

Zur Prüfung der Durchlässigkeit der Filter wurde die Zeit gemessen, in der 100 ccm Wasser eine Fläche von 80 ccm bei etwa einer Atmosphäre Druck durchfließen. Mit Aufgießen des Wassers wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt, die bis zum Verschwinden des letzten Tropfens lief. Je nach der Porengröße des Filters lief das Wasser in 5–110 Sek. durch. Die erhaltenen Zeiten wurden auf dem Filter vermerkt und die Filter so nach Sekunden abgestuft. Die gemessenen Werte wurden auf eine Fläche von 100 ccm umgerechnet (Tab. II).

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 73 (1912) 136ff. Bachmann, Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur an Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardioid-Ultramikroskops.

Die Durchflußzeiten wurden erstens so bestimmt, daß einmal die Glanzseite und dann die Mattseite als obere filtrierende Fläche diente. Zweitens wurden dieselben Messungen an Filtern angestellt, die vorher über konz. Schwefelsäure getrocknet waren (Tab. II Spalte 4 und 5). Die getrockneten Filter zeigten durchweg eine Verlangsamung der Filtrationsgeschwindigkeit. Das scharfe Trocknen hat also offenbar eine dauernde Veränderung der Poren, eine Porenverengung zur Folge gehabt, die bei den nicht ganz zu Ende entwickelten Filtern der I. und II. Sorte stärker war als bei den Filtern neuer Art, Filtern der III. Sorte. Die Spalte 6 der Tab. II gibt die Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit der zuvor über Schwefelsäure getrockneten Filter gegen die feucht gehaltenen Filter in Prozenten.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6
Filtersorte	100 ccm Wasser pro 100 qcm Fläche vor dem Trocknen		nach dem Trocknen		prozentuale Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit
	Glanzseite oben	Mattseite oben	Glanzseite oben	Mattseite oben	
I	54 Sek.	66 Sek.	70 Sek.	86 Sek.	29,9%
	5,8 „	8 „	7 „	9 „	16,4 „
II	64 „	78 „	73 „	88 „	13,4 „
	36 „	46 „	43,6 „	55 „	20,6 „
III	54 „	70 „	64,5 „	84 „	19,7 „
	17 „	18 „	19 „	20 „	11,5 „

Denkt man sich ein Filter stark vergrößert und schematisiert, so könnte man sich das Netzwerk d. h. die feste Substanz ähnlich dem Gefüge eines Gummischwammes vorstellen, dessen feste Substanz an der einen Seite (Glanzseite) dichter zusammensteht als an der Gegenseite, die der Mattseite des Filters entsprechen würde. Die Spitzen und Enden des festen Netzwerkes ragen an der grobporigen Unterseite hervor und es ist möglich, daß bei 1 Atmosphäre

Unterdruck die hervorstehenden Teile umgebogen und niedergedrückt werden, sich umlegen und durch Verengung der Porenöffnungen die Durchflußzeit verlängern. Die Annahme, daß auf mechanischem Wege durch Umbiegen hervorstehender Teile infolge Druckes die beobachtete Verlangsamung der Durchflußzeit eintritt, ist insofern vielleicht berechtigt, als beobachtet wurde, daß auf leichten Druck mit einem Glasstab ein Niederdrücken der samtartigen Mattseite erfolgte. Die Beobachtung konnte nur an Filtern der I. Sorte geringer Durchflußzeit von 5–10 Sek. gemacht werden. An der glatten Seite der Filter erfolgte ein wirksames Zusammendrücken nicht. Die Durchlässigkeit hängt bei den einzelnen Sorten von der Einhaltung bestimmter Bedingungen, wie Feuchtigkeitsgrad und Temperatur bei der Herstellung ab, sodaß man die Porengröße der einzelnen Filter beliebig variieren kann.

Bestimmung der Porendurchmesser aus der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser.

Zur Bestimmung der Porendurchmesser aus der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser hat Bechhold[1]) eine Methode angegeben, die im Folgenden angewandt wurde.

Benutzt wurde folgende von ihm abgeleitete Formel:

$$D = \frac{R+1}{R} \cdot Q \cdot \frac{L}{k \cdot S \cdot F} \text{ für D in } \mu^2$$

L: Zum Gebrauch der Formel sind zu bestimmen: die Länge der Kapillaren. Sie wurde gleich der Dicke der trockenen Filter gesetzt. Ihre Bestimmung erfolgte mit dem Mikroskop und Mikrometerokular, ferner mit Hilfe einer mit Noniusablesung versehenen Mikrometerschraube.

$\frac{1}{k \cdot S \cdot F}$: Die Größe des Faktors ergibt sich folgendermaßen:

[1]) Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 339 (1908).

S ist der Druck von 1 Atm.
F die Filterfläche im qcm

$$k = \frac{1}{8\,\eta\,\pi}$$ [1])

Für $\eta_{15}{}^{0} = 0{,}0114$ und bei einer Länge von 0,015 cm der Kapillaren berechnet sich beispielsweise obiger Faktor zu:

$$\frac{L}{k \cdot S \cdot F} = \frac{0{,}015 \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot 8\pi}{60 \cdot 0{,}9869 \cdot 10^{-6}} = 0{,}007258.$$

Für jedes untersuchte Filter wurde $\frac{L}{k \cdot S \cdot F}$ berechnet.

Q: Die bei bekannter Oberfläche „F“ in der Zeiteinheit durch das Filter geflossene Menge Wasser.

Zur Berechnung von „Q“ wurde gemessen, in welcher Zeit 100 ccm Wasser ein Filter von 80 qcm Fläche durchfließen. Die Resultate wurden so umgerechnet, daß die Zahl der cm^3 erhalten wurde, die in 1 Minute eine Filterfläche von 1 qcm passiert.

R: Das Verhältnis der leeren zu den vollen Räumen. Es wurde in der Weise bestimmt, daß ein über konz. Schwefelsäure getrocknetes kleines Filter von 1,9 cm Durchmesser gewogen, dann mit Wasser imbibiert, zwischen Fließpapier abgetrocknet und hierauf wieder gewogen wurde. Aus der Differenz des Gewichtes der feuchten und trockenen Filterscheibe erhält man nach Division mit dem spezifischen Gewicht des Wassers das Volumen der leeren Räume.

Das Volumen der vollen Räume ergibt sich, wenn man das durch Wägung gefundene Gewicht des trockenen Filterstückes durch das spezifische Gewicht der Filtersubstanz dividiert.

---

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 11. Auflage, Seite 257.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte nach der Schwebemethode mit Kaliumquecksilberjodid als Flüssigkeit. Eine Bestimmung nach der Pyknometermethode diente zur Kontrolle. Bei der Benutzung der Schwebemethode wurde so verfahren, daß die Dichte des Kaliumquecksilberjodids gerade ausreichte, um kleine Stücke des Filters in der Schwebe zu halten.

1. Bestimmung nach der Pyknometermethode.

Pykn. mit Wasser: $17{,}3829 = p$
Pykn. u. Wasser u. Substanz: $17{,}3915 = p'$

Gewicht der Substanz: $0{,}0216 = m$
Verdrängte Wassermenge $W = p + m - p' = 0{,}0130$

$$\text{Dichte } s = \frac{m}{W} = 1{,}66$$

2. Mittels der Schwebemethode wurde erhalten:

1. $s = 1{,}645$
2. $s = 1{,}659$

Verwandt wurde

$$s = 1{,}66$$

Tabelle III enthält in der 2. und 3. Spalte die Gewichte der trocknen und imbibierten Filterscheiben; in Spalte 4 die Wasserzunahme. Spalte 5 gibt das Verhältnis der leeren zu den vollen Räumen $\left(\frac{V}{P} = R\right)$ wieder.

Tabelle III.

Filter erster Sorte.

1	2	3	4	5
Sekunden	Trocken	Feucht	Wasser-zunahme	$\frac{V}{P} = R$
10	0,0815	0,1625	0,0810	1,65
30	0,0870	0,1745	0,0875	1,67
65	0,0693	0,1392	0,0699	1,67
75	0,0751	0,1550	0,0799	1,76
90	0,0640	0,1162	0,0522	1,35
		Filter zweiter Sorte.		
10	0,0522	0,1021	0,0499	1,58
30	0,0526	0,0956	0,0430	1,36
75	0,0570	0,1120	0,0550	1,61
90	0,0580	0,1120	0,0540	1,55
110	0,0600	0,1120	0,0520	1,44
		Filter dritter Sorte.		
5	0,0452	0,0607	0,0155	0,570
10	0,0396	0,0538	0,0142	0,595
20	0,0536	0,0735	0,0199	0,618
30	0,0590	0,0763	9,0173	0,485
50	0,0542	0,0748	0,0206	0,631
110	0,0435	0,0585	0,0150	0,573

In Tabelle IV sind die Werte für Q (Spalte 3), $\frac{R+1}{R}$ (Spalte 4), $\frac{L}{k \cdot S \cdot F}$ (Spalte 5) und für 2 r in $\mu\mu$ (Spalte 6) zusammengestellt. Die ersten Spalten der Tabellen enthalten die Sekundenzahlen der Filter, in denen 100 cm^3 Wasser, 100 qcm Fläche durchfließen.

Tabelle IV.

Filter erster Sorte.

1	2	3	4	5	6
Sek.	Dicke in cm	Q	$\frac{R+1}{R}$	$\frac{L}{k \cdot S \cdot F}$	2 r $\mu\mu$
10	0,0175	6	1,61	0,00850	284
30	0,0205	1,9	1,59	0,00995	174
65	0,0160	0,9	1,59	0,00776	105
75	0,0177	0,8	1,57	0,00865	104
90	0,0150	0,66	1,74	0,00724	92
			Filter zweiter Sorte.		
10	0,0140	6	1,63	0,00680	256
30	0,0125	2	1,73	0,00606	145
75	0,0125	1	1,6?	0,00606	100,0
90	0,0111	0,857	1,64	0,00538	87
110	0,0100	0,545	1,68	0,00485	67
			Filter dritter Sorte.		
5	0,0130	12	2,7	0,00628	450
10	0,0120	6	2,68	0,00580	306
20	0,0124	3	2,61	0,00605	218
30	0,0111	2	3,2	0,00538	186
50	0,0124	1,2	2,58	0,00605	137
110	0,0100	0,543	2,76	0,00485	86

Man erkennt aus den Werten für 2 r, daß entsprechend der Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit die Poren enger werden. Dasselbe Ausgangsmaterial läßt also je nach der Behandlung während der Herstellung der Filter in weiten Grenzen Abstufungen in dem Verhältnis der festen Substanz zu den Hohlräumen zu.

Bei der Berechnung der Porendurchmesser ist die vereinfachende Annahme gemacht worden, daß die Kapillaren das Filter gleichmäßig durchsetzen. In Wirklichkeit aber werden sie das Filter in allen möglichen Richtungen durchziehen.

Ferner haben die Filter zwei Flächen von verschiedenem kapillaren Durchmesser – eine dichtere Glanzseite und eine gröbere Mattseite –, die in der Formel von Bechhold keine Berücksichtigung gefunden haben.

Die Filter erster und zweiter Sorte quollen; diesem Umstand ist nicht Rechnung getragen worden.

Die Methode gibt Werte für die mittleren Porendurchmesser und gewährt einen vorläufigen Einblick in ihre mittlere Größe.

Bestimmung der Porendurchmesser aus der Aufstieggeschwindigkeit von Wasser und Benzol in Filterstreifen.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde versucht, die Porendurchmesser aus der Aufstieggeschwindigkeit von Wasser und Benzol in Filterstreifen zu bestimmen. Ein mit einer Pipette auf ein Filter gebrachter Tropfen Wasser wurde, je nachdem er mit einem dichteren oder weniger dichten Filter in Berührung gebracht wurde, schneller oder langsamer aufgesogen. Die Zeit, in der ein Tropfen sich auf dem Filter ausbreitet, ist schwierig zu messen. Es wurde daher die Aufstieggeschwindigkeit einer Flüssigkeit in Filterstreifen bestimmt.

Bei der Feinheit der Poren war anzunehmen, daß man sich weit vom Endwert der Steighöhe befand. So konnte die das Aufsteigen bewirkende Kraft als konstant angenommen werden.

Der Berechnung der Porendurchmesser wurde eine von R. Lucas[1]) abgeleitete Formel

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma}{2\eta} \cdot \cos\alpha \cdot t$$

zugrunde gelegt.

---

[1]) R. Lucas, Koll. Zs. **21**, 105 (1917); 23, 15 (1918).

In ihr bedeutet „h“ die in der Zeit „t“ erreichte Höhe des Aufstiegs einer Flüssigkeit, γ die Oberflächenspannung, η den Reibungskoeffizienten, α den Benetzungswinkel und r den Radius der Kapillaren. Die Gleichung wird identisch mit der von Cameron und Bell[1]) und unabhängig von ihnen von W. Ostwald[2]) empirisch gefundenen Gleichung

$$h^{\frac{1}{m}} = k\,t \text{ mit } k = K^{\frac{1}{m}}$$

Wenn $\frac{1}{m} = 2$ und $k = \frac{r \cdot \gamma}{2\eta} \cos \alpha$ gesetzt wird. Aus den experimentell erhaltenen Werten für „h“ und „t“ wurde K unter Benutzung des theoretisch geforderten Exponenten $m = 0{,}5$ berechnet und k aus der Beziehung $h^{\frac{1}{m}} = k \cdot t$.

$k = K^{\frac{1}{m}}$ bedeutet die Aufstiegskonstante in cm/Min. Sie wurde auf cm/sec. umgerechnet und mit K' bezeichnet. Die Berechnung der Kapillardurchmesser erfolgte nach der Formel

$$\frac{r}{2} \cos \alpha = \frac{K'}{\gamma f},$$

in der $\frac{1}{\eta} = f$ die Fluidität bedeutet.

Für α wurde 1 gesetzt, also vollkommene Benetzung angenommen.

Ausführung der Versuche.

Zur Ausführung der Versuche wurden 1 cm breite Filterstreifen verwendet. Sie wurden so zwischen Glasplatten eingespannt, daß kapillare Kräfte zwischen den feuchten Filterstreifen und den Glasplatten nicht wirksam werden konnten. Zur Straffung waren sie unten mit einem kleinen Gewicht beschwert, mit dem sie 1 cm tief in destil-

[1]) Cameron u. Bell, Journ. of Physic. chem. **10**, 658 (1906).
[2]) W. O. Ostwald, Koll. Zs. 2. Suppl. Heft II (1908).

liertes Wasser eintauchten. Die hintere Glasplatte war durch aufgeklebtes Koordinatenpapier mit einer Millimetereinteilung versehen. Bei durchscheinendem Licht war eine gute Ablesung möglich. Luftdicht abschließende Gefäße wurden bei den Messungen in Wasser nicht verwandt.

Um unabhängig von der physikalischen Veränderung, die quellungsfähige Kapillaren in Wasser erfahren, Messungen anstellen zu können und um Kontrollwerte zu erhalten, wurden Aufstiegsgeschwindigkeiten auch in Benzol gemessen.

Bei dem niedrigen Siedepunkt des Benzols war für Ausschluß der Verdunstung Sorge zu tragen. Es wurde zu diesen Messungen ein mit Gummistopfen verschließbarer Glaszylinder genommen. An der Unterseite des Stopfens wurde mit etwas Silberdraht der Filterstreifen befestigt, die Straffung auch hier durch Anbringung eines kleinen Gewichtes erreicht, das den unteren Rand des Streifens 1 cm tief in Benzol eintauchen ließ. Die Millimetereinteilung war mit spitzem Bleistift auf einen Rand des Streifens aufgezeichnet.

Der einer bestimmten Zeit jeweils entsprechende Stand der Flüssigkeit hob sich gegen den unbenetzten Teil scharf ab. Die Streifen waren so eingehängt, daß die Glanzseite dem Beobachter zugekehrt war. Die Flüssigkeit stieg an der Glanzseite langsamer als an der grobporigen Mattseite.

Die Ablesungen erfolgten nach dem Stand des Meniskus an der Glanzseite, da an ihr eine scharfe Begrenzung gegen die überragende trockene Fläche zu beobachten war. Der Meniskus an der Glanzseite und der etwas vorauseilende der Mattseite waren gut auseinanderzuhalten. Bis zu einer Steighöhe von 10 cm blieb der Meniskus scharf, von hier an verwischte sich der scharfe Grenzrand; es bildeten sich trockenbleibende Inseln, die seitlich von aufsteigender Flüssigkeit überragt und dann eingeschlossen wurden.

Die Genauigkeit der Ablesung ging bis zu 0,1 cm pro Sek. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Als Nullpunkt diente der Wasserspiegel. Die Versuche wurden mit lufttrockenen Filtern angestellt.

Von einer tabellarischen Wiedergabe der Messungen ist wegen der Ähnlichkeit der Resultate untereinander Abstand genommen worden.

In Tabelle V sind die Werte der Kapillardurchmesser der untersuchten Filter in μμ den Resultaten, die nach der Methode von Bechhold erhalten wurden, gegenübergestellt.

Tabelle V.

Sek. Filter	2 r μμ aus der Steighöhe	2 r μμ nach Bechhold	2 r μμ aus der Steighöhe	2 r μμ nach Bechhold	2 r μμ aus der Steighöhe	2 r μμ nach Bechhold
5						450
10	480	284		256		306
20	320				274	218
30	247	174	190,8-208,4	145	215	186
50	281				127-162	137
65	137 – 143	106				
75		105	116,0	100		
90		92	107	87		
110	84,0 – 59		84	67	85,6-95,96	86
	Filter I		Filter II		Filter III	

Ermittelt man den Exponenten „m“ aus der Gleichung $h = K \cdot t^m$, indem man nach Eintragen der experimentell gemessenen Werte für „h“ und „t“ in ein logarithmisches Diagramm den Neigungswinkel der Verbindungslinie der experimentell gefundenen Punkte mit der log t-Achse (siehe Kurvenblatt I) mißt, so findet man für „m“ Werte, die zum Teil sehr weit von dem theoretisch geforderten Wert für „m“ $= 0{,}5$ bezw. $\frac{1}{m} = 2$ abweichen, wie aus Tabelle VI zu ersehen ist.

Kurvenblatt I. Logarithmisches Diagramm der Steighöhen in Abhängigkeit von der Zeit für die Filtersorten I–III.

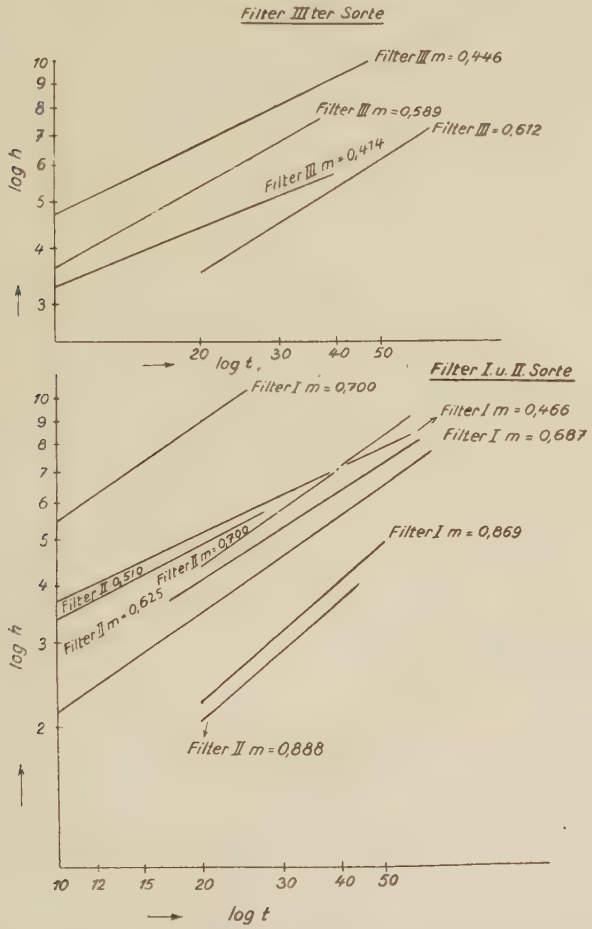


Tabelle VI.

Sek. Filter	Filter I . Sorte m gefunden	Filter II Sorte m gefunden	Filter III Sorte m gefunden	
10	0,687			
20			0,414	
30	0,466	0,570	0,446	m = 0,5 theoretisch
50			0,565 u. 0,589	
60	0,700			
75		0,625		
90		0,710		
110		0,858	0,612	

Bei Anwendung der Formel $h^2 = \frac{r}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cos \alpha$, die für den Exponenten „m“ voraussetzungsgemäß streng den Wert 2 erfordert, ergeben sich demnach Werte, die von denen auf andere Weise gefundenen erheblich abweichen. Die Voraussetzungen, die für Ableitung der Formel $\frac{r}{2} \cos \alpha = \frac{k'}{\gamma \cdot f}$ gemacht worden sind, treffen demnach bei den hier vorliegenden Membranfiltern nicht zu.

Durch Filtrationsversuche mit Lösungen bekannter Teilchengröße ergab sich die Möglichkeit, die Gültigkeit der für die Porendurchmesser erhaltenen Werte zu prüfen.

Es wurden mit Hydroxylamin Goldhydrosole nach Zsigmondy[1]) hergestellt, geschützt und ihr Teilchendurchmesser zu folgenden Größenordnungen bestimmt:

	Au_{Hyx} 1	Au_{Hyx} 2	Au_{Hyx} 3	Au_{Hyx} 4	Au_{Hyx} 5
Mittlerer Durchmesser in μμ	6,5	13	26	52	104

Nimmt man zwei Membranfilter, von denen das eine Goldteilchen mittleren Durchmessers von 50 μμ gerade durchläßt, das andere aber nur teilweise zurückhält, so ergibt sich hieraus, daß die Poren des einen größer als 50 μμ, die des anderen teilweise kleiner und teilweise größer sein müssen.

Die Versuche zeigten, daß sämtliche Filter die Hydrosole Au_{Hyx} 1—3 ohne Rückstand durchlaufen ließen. Auch bei wiederholtem Durchgießen der Hydrosole durch dasselbe Filter abwechselnd mit Mattseite und Glanzseite als obere Fläche blieb kein Goldteilchen hängen. 75 Sek. Filter der drei Filtersorten ließen Au_{Hyx} 4 — mittlerer Teilchendurch-

[1]) Zsigmondy u. Thiessen: „Das kolloide Gold“. Leipzig 1925. Kap. 13.

messer 52 μμ — in der Hauptmenge durch, doch zeigte das Filter im durchscheinenden Licht betrachtet einen mattrosafarbenen Schimmer. Abwischbar war kein Goldteilchen liegen geblieben. Die Filtration erfolgte auch hier mehrmals teils mit der Glanzseite, teils mit der matten Seite als obere Filterfläche.

Hydrosol Au_{Hyx} 5 färbte 10—60 Sek. Filter schwach an. 70—110 Sek. Filter hielten den größten Teil der Goldteilchen zurück und zwar so, daß bei der Filtration, Glanzseite nach oben, die Goldteilchen abwischbar auf der glatten Seite liegen blieben. Bei umgekehrtem Filter drangen die Goldteilchen in das Filter ein und wurden erst an der unten befindlichen Glanzseite teilweise zurückgehalten. Die Poren der Mattseite sind gröber und lassen die Goldteilchen eindringen. Da das Filtrat der 70 und 110 Sek. Filter nicht wasserhell war, sondern die Farbe des unfiltrierten Hydrosols zeigte, enthält auch die Glanzseite zum Teil Poren, deren Durchmesser größer als 104 μμ ist.

Folgende Zusammenstellung läßt die Ergebnisse übersehen:

<table>
<tr><th>Sek.
Filter</th><th>Au_{Hyx} 1—3
6,5μμ-26μμ</th><th>Au_{Hyx} 4
52 μμ</th><th>Au_{Hyx} 5
104 μμ</th></tr>
<tr><td>10 – 60</td><td rowspan="4">wurde von allen Filtern durchgelassen</td><td>wurde durchgelassen</td><td>wurden schwach angefärbt</td></tr>
<tr><td>70</td><td rowspan="3">Hauptmenge der Goldteilchen wurde durchgelassen. Filter war schwach angefärbt</td><td rowspan="4">wurden auf der Glanzseite abwischbar zurückgehalten, drangen auf der Mattseite als obere Filterfläche ein. Filtrat zeigt die Farbe des unfiltrierten Sols.</td></tr>
<tr><td>75</td></tr>
<tr><td>90</td></tr>
<tr><td>110</td><td></td></tr>
</table>

Die Versuche ergaben, daß 5—60 Sek. Filter siebartig wirkende Poren aufweisen, deren mittlerer Durchmesser größer als 104 μμ ist. In den 75—110 Sek. Filtern müssen schon eine größere Anzahl von Poren vorhanden sein, deren mittlerer Durchmesser zwischen 52 μμ und 104 μμ liegt.

Zweifellos sind aber bei letzteren auch Poren vorhanden, die diese Größenform übertreffen, da das Filtrat im Aussehen keine Veränderung gegen die Farbe des Hydrosols vor der Filtration zeigte. Von den 5 – 60 Sek. Filtern kann gesagt werden, daß ihre Poren größer als 104 μμ sind.

Diese zur Kontrolle angestellten einfachen Versuche zeigen also Ergebnisse, die sich mit den Resultaten beider Methoden recht gut in Einklang bringen lassen, wenn man die in der Ausführung der Methode liegenden Fehlerquellen zu berücksichtigen geneigt ist. Man erhält also verglichen mit den Ergebnissen der Filtrationsversuche von Goldteilchen bekannter Größenanordnung nach beiden Methoden etwas zu große Werte für die Porendurchmesser.

Feinstruktur der Membranfilter.

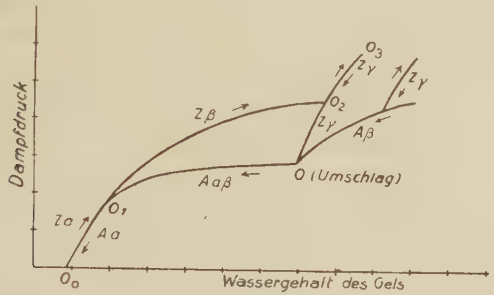
Um über die feinsten räumlichen Diskontinuitäten Aufschluß zu erhalten, wurde die Methode der Aufnahme der Dampfdruckisotherme angewandt.

Zuvor jedoch schien es von Interesse, den Einfluß der Alterung auf ein mehrere Jahre altes Gel der Kieselsäure durch Aufnahme ihres Dampfdruckkonzentrations-Diagrammes festzustellen.

Der Verlauf der Ent- und Bewässerungskurve eines frischen Kieselsäuregels ist schematisch im Kurvenblatt II nach I. M. van Bemmelen[1]) wiedergegeben. I. M. van Bemmelen hat zuerst die Ent- und Bewässerungskurve eines Kieselsäureregels nach einer statischen Methode ausgeführt, indem er die Gele in Exsikkatoren, die mit Schwefelsäure-Wassergemischen ab- bezw. zunehmender Wasserdampftension – von der Tension des reinen Wassers bis zur Tension O der konz. Schwefelsäure – beschickt waren, aussetzte.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **13**, 233 (1897); **18**, 98 (1898).

Die Versuche sind von R. Zsigmondy und Schülern[1]) wiederholt worden. Gleichzeitig ist von ihm auf Grund der Kapillaritätslehre eine Erklärung der Dampfdruckerniedrigung und der Hysteresis gegeben worden.



Kurvenblatt II. Schematische Kurve nach van Bemmelen.

Bei meinen Versuchen wurde ein 14 Jahre altes Gel, durch dessen Untersuchung im frischen Zustand Anderson[2]) die Bestätigung der Theorie von R. Zsigmondy gegeben hat, verwandt.

Das Gel war aus 25%igem Natronwasserglas im Jahre 1911 hergestellt. Nach Dialysieren und darauf folgender Behandlung mit konz. Salzsäure zum Entfernen von Spuren von Eisen und Tonerde war es bei 30—40° mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewässert und unter Wasser aufbewahrt worden.

Der Ent- und Wiederwässerungszyklus wurde mit dem in der Abhandlung: „Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfdruckisotherme des Gels der Kieselsäure[3])" beschriebenen Vakuumapparat ausgeführt.

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie 3. Aufl. 224 (1920) und Ztschr. für anorg. Chem. **71**, 356—377 (1911).

[2]) Anderson, Struktur des Gels der Kieselsäure, Inaug. Diss. Göttingen 1914.

[3]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, E. F. Stevenson, Ztschr. für anorg. Chem. **75**, 189—197 (1912); und R. Zsigmondy, Kolloidchem. 3. Aufl. Leipzig 1922, S. 110—111.

Die Evakuation erfolgte mit einer rotierenden Kapselpumpe nach Dr. Gaede nach der in oben zitierter Abhandlung beschriebenen Weise.

Gleichgewicht zwischen Gel und Dampfraum wurde angenommen, wenn nur mehr eine tägliche Gewichtsveränderung von 0,2 mg gefunden wurde. Hierauf wurde zur nächsten Tensionsstufe übergegangen. Die Wasserdampftensionen lieferten Schwefelsäure — Wassergemische. 11 Lösungen steigenden Gehaltes an Schwefelsäure wurden hergestellt, ihr Gehalt an Schwefelsäure in Gewichtsprozenten durch Titration mit 0,1 n Natronlauge bestimmt. Aus der graphischen Darstellung der von Regnault bestimmten Tensionen von Schwefelsäure-Wassergemischen wurden die den Lösungen bestimmten Schwefelsäuregehaltes entsprechenden Tensionen entnommen.

Resultate:

Ist das Gel über konz. Schwefelsäure getrocknet, so enthält es noch immer 5,5% nur durch Glühen zu vertreibendes Wasser und darum 94,5% Kieselsäuresubstanz. Bezeichnet man diese 5,5% Wasser als „gebundenes Wasser" und führt nach Anderson[1]) folgende Bezeichnungen ein:

g Gewicht des gebundenen Wassers.
G Gewicht der SiO_2-Substanz im untersuchten Gel.
W Gewicht des Wassers im Gel bei einer gegeben Tension.
W_1 Gewicht des Wassers im Gel pro 100 gr des über H_2SO_4 getrockneten Gels.
W_2 Gewicht des Wassers im Gel pro 100 gr SiO_2-Sbst.
M_w Anzahl der Mole Wasser pro Mol Kieselsäure,
so erhält man folgende Gleichungen:

$$W_1 = \frac{100\,W}{G+g} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

[1]) Anderson, Struktur des Gels der Kieselsäure, Inaug. Diss. Göttingen 1914.

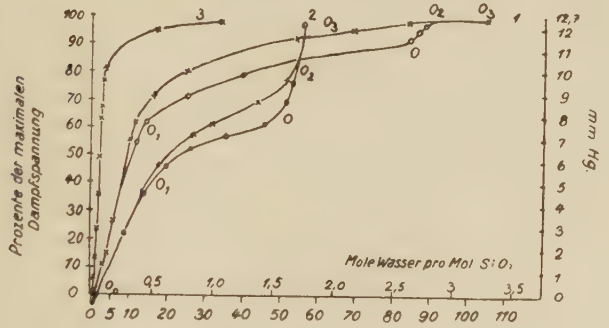
$$W_2 = \frac{100\,W}{G} = \frac{(G+g)\cdot W_1}{0{,}999\cdot G}, \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wobei 0,99913 das spezifische Gewicht des Wassers bei 15° C ist.

$$M_w = \frac{(G+g)\;W_1\;60{,}3}{18{,}016\cdot 100\;G} = 0{,}0354 \times W_1 \quad . \; . \; (3)$$

Die den zugehörigen Tensionen bezw. Prozenten der maximalen Dampfspannung entsprechenden Werte für W (Wassergehalt im gr im Gel) und die aus den Beziehungen (1) (2) (3) abgeleiteten entsprechenden Werte für W_1, W_2 und M_w sind in der Tabelle VI zusammengestellt. Das Diagramm, Kurvenblatt III, enthält die Entwässerungs- und

Kurvenblatt III.



gr Wasser pro 100 gr Kieselsäure

1 gealtertes Kieselsäuregel

2 frisches Kieselsäuregel nach Anderson

3 Hydrophan nach Bachmann

Wiederwässerungskurve, wobei auf der Abszisse die Mole Wasser pro Mol Kieselsäure (M_w) und gr Wasser pro 100 gr SiO_2-Substanz aufgetragen sind. Auf der Ordinate ist die Tension in Prozenten der maximalen Dampfspannung aufgetragen. Zum Vergleich enthält das Diagramm die Dampfdruckisothermen des frischen Gels der Kieselsäure

nach Anderson (loc. cit.) und die des Hydrophans nach W. Bachmann[1]).

Tabelle VI.

Leerung der Poren.

Dampfdruck in mm	% der max. Dampftension	gr Wasser im Gel	gr Wasser pro 100 gr Gel (W_1)	gr Wasser pro 100 gr SiO_2 Subst. (W_2)	gr. Mol Wasser pro gr Mol SiO_2 (M_w)
12,7	100,0	0,7156	100,12	106,0	3,5
12,49	98,03	0,6042	84,59	89,5	2,99
12,1	95,6	0,5948	83,27	88,17	2,95
11,7	92,2	0,5738	80,34	85,0	2,84
10,9	85,9	0,4085	57,18	60,55	2,02
10,1	79,6	0,2702	37,82	40,02	1,33
9,13	71,89	0,1650	23,11	24,45	0,820
7,89	62,15	0,0952	13,32	14,1	0,472
6,96	54,68	0,0772	10,81	11,4	0,383
5,57	43,9	0,0624	8,74	9,25	0,309
3,41	26,85	0,0421	5,90	6,25	0,210
1,82	15,16	0,0303	4,25	4,5	0,150
1,37	10,82	0,0182	2,55	2,7	0,0904
0	0		0	0	0
		Füllung der Poren.			
0	0	0	0	0	0
1,37	10,82	0,0229	3,206	3,39	0,113
1,82	15,16	0,0304	4,25	4,50	0,150
3,41	26,85	0,0404	5,65	5,98	0,200
5,57	43,9	0,0595	8,33	8,81	0,295
6,96	54,68	0,0724	10,27	10,87	0,364
7,89	62,15	0,0807	11,3	11,95	0,450
9,13	71,85	0,1087	15,22	16,1	0,539
10,1	79,68	0,1637	22,92	24,25	0,811
10,9	85,91	0,2457	34,4	36,4	1,21
11,7	92,2	0,3604	50,45	53,4	1,78
12,1	95,6	0,4719	66,06	69,95	2,34
12,49	98,03	0,5721	80,1	84,75	2,83
12,7	100	0,7156	100,12	106,0	3,5

[1]) Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur, Ztschr. f. anorg. Chem. **100** (1917).

Die Anwendung der durch die Kapillaritätslehre gegebenen Formel[1])

$$r = 2T \frac{s_0}{\sigma} \frac{1}{p_0 \ln \frac{p_0}{p_1}}$$

oder

$$r = 2T \frac{s_0}{\sigma} \frac{0{,}4343}{p_0 \lg \frac{p_0}{p_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

gestattet aus der Dampfdruckerniedrigung, die eine Flüssigkeit in kreisförmigen Kapillaren erfährt, den Krümmungshalbmesser r zu berechnen.

Die Oberfläche der Flüssigkeit bildet bei einem nicht ganz benetzten Kapillarrohr mit der Rohrwand einen größeren Winkel als O^0, diesem größeren Winkel entspricht ein größerer Krümmungsradius. Dies ist der Fall bei der Wiederwässerung längs der Kurvenstückes O_1 O_2, da die Wiederfüllung der Kapillaren in diesem Teil bei höherem Dampfdruck erfolgt als die Entleerung. Zur Berechnung des Durchmessers der Kapillaren können also nur die Punkte der Entwässerungskurve O O_1 benutzt werden, denn hier ist völlige Benetzung der Kapillaren anzunehmen.

Für den Umschlagspunkt des gealterten und frischen Gels (nach Anderson loc. cit.) erhält man unter Anwendung der Formel 4 für den Kapillarradius folgende Werte.

cm Hg	r μμ gealtert	cm Hg	r μμ frisch
1,17	13,44	0,84	2,74

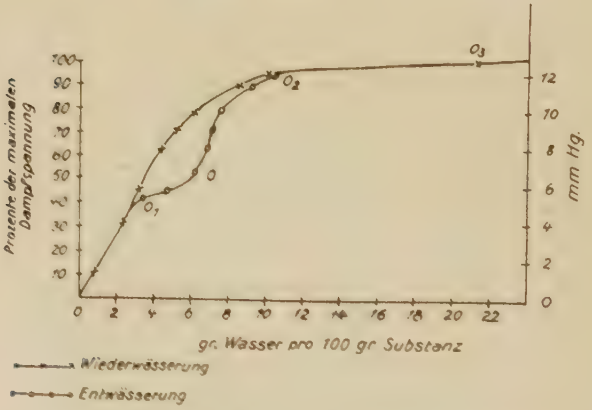
Ein Vergleich der Kurven des gealterten Gels mit den von Anderson aufgenommen des frischen Kieselsäuregels

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchem. 3. Aufl. 1922. Leipzig.

In der Formel bedeutet p_0 den gesättigten Dampfdruck der Flüssigkeit, p den Dampfdruck beim Umschlagspunkt, s_0 die Dichte des gesättigten Dampfes, σ die Dichte der Flüssigkeit.

zeigt, daß der Umschlagspunkt des gealterten Gels bei höherem Dampfdruck — 11,7 mm Hg — liegt als der des frischen, bei dem der Umschlag zwischen 7 und 8 mm Hg eintritt. Das Altern hat eine Teilchenvereinigung und eine Vergrößerung der Ultramikronen wohl unter Bildung kleiner Kristalle bewirkt[1]). Die Mizellen und die Kapillardurchmesser sind größer geworden. Der Dampfdruck des Umschlaggebietes O O_1 nähert sich mit steigender Alterung mehr und mehr dem Sättigungsdampfdruck. Ferner hat das gealterte Gel bei der Tension des reinen Wassers 3,5 Mol Wasser aufgenommen gegen nur einen Wassergehalt von 1,7 Mol des frischen getrockneten Gels. Wie man sieht, nähert sich die Kurve dem Endzustand der Alterung, der durch die Kurve des Hydrophans dargestellt ist. Es entspricht dies den Erwartungen und steht mit der Theorie im Einklang.

Kurvenblatt IV.



Es wurde nun die Ent- und Bewässerungskurve des Membranfilters aufgenommen. Die Arbeitsweise war dieselbe.

[1]) P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Anhang zu R. Zsigmondy, Kolloidchem. 3. Aufl. Leipzig 1922, S. 407.

Die an den drei Filtersorten erhaltenen Resultate deckten sich mit so geringen Abweichungen, daß die graphische Darstellung der Dampfdruckisotherme des Filters der I. Sorte auch die der II. und III. Sorte charakterisiert. - Im Diagramm des Kurvenblattes IV sind auf der Abszisse die gr Wasser pro 100 gr Substanz, auf der Ordinate die Prozente der maximalen Dampfspannungstension aufgetragen. Die den einzelnen Dampftensionen entsprechenden Werte der Filtersorten I und III sind in Tab. VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Filter I Gewicht des Gefäßes + Substanz + Fett evakuiert: = 50,3550 gr

Substanz = 1,1537 gr

Leerung der Poren.

% H_2SO_4	Tension	% der maximalen Tension	Gewichtsveränderung	gr Wasser im Filter	gr Wasser pro 100 gr Substanz
0	12,7	100,00	50,6057	0,2507	21,73
10,6	12,03	94,7	50,4760	0,1210	10,5
14,8	11,7	92,8	50,4623	0,1073	9,3
20,5	11,05	87,2	50,4531	0,0981	8,5
28,1	9,98	78,57	50,4435	0,0885	7,65
33,15	9,0	70,8	50,4375	0,0825	7,2
37,5	8,0	62,9	50,4335	0,0785	6,81
44,2	6,8	53,37	50,4265	0,0715	6,2
44,75	5,8	45,67	50,4184	0,0634	5,5
49,75	4,8	37,8	50,3999	0,0449	3,9
51,8	4,31	34,0	50,3870	0,0320	2,78
55,45	3,4	28,7	50,2788	0,0238	2,06
60,5	2,3	18,1	50,3711	0,0161	1,39
65,5	1,4	11,0	50,3643	0,0093	0,800
77,6	0,5	3,9	50,3574	0,0024	0,208
93,0	0	0	50,3552		0

Füllung der Poren.

% H_2SO_4	Tension	% der maximalen Tension	Gewichtsveränderung	gr Wasser im Filter	gr Wasser pro 100 gr Substanz
93,0	0	0	50,3550	0	0
77,6	0,5	3,9	50,3574	0,0024	0,208
65,5	1,4	11,0	50,3643	0,0093	0,800
60,5	2,3	18,1	50,3711	0,0161	1,39
55,45	3,4	26,7	50,3787	0,0237	2,06
49,75	4,8	37,8	50,3876	0,0325	2,81
44,9	5,8	45,67	50,3938	0,0387	3,35
41,2	6,8	53,5	50,3989	0,0438	3,79
37,45	8,0	62,99	50,4060	0,0510	4,43
33,1	9,0	70,88	50,4166	0,0616	5,33
28,1	9,98	78,58	50,4264	0,0714	6,19
14,8	11,7	92,7	50,4554	0,1004	9,0
10,6	12,03	94,7	50,4723	0,1173	10,16
0	12,7	100	50,6057	0,2507	21,73

Filter III Gewicht des Gefäßes + Substanz + Fett evakuiert: = 43,5233 gr

Substanz = 1,0409 gr

Leerung der Poren.

0	12,7	100,0	43,6863	0,1630	15,7
10,6	12,03	94,7	43,6304	0,1071	10,3
14,8	11,7	92,6	43,6247	0,1014	9,75
23,05	1,08	86,1	43,6143	0,0910	8,75
28,1	9,98	78,5	43,6059	0,0826	7,95
33,1	9,0	70,8	43,6008	0,0775	7,45
37,45	8,0	68,9	43,5961	0,0728	7,0
44,2	6,8	53,5	43,5909	0,0676	6,5
44,75	5,8	45,6	43,5795	0,0562	5,4
49,7	4,8	37,8	43,5630	0,0397	3,82
55,4	3,4	26,7	43,5439	0,0206	1,98
60,5	2,3	18,1	43,5348	0,0115	1,10
65,5	1,4	11,0	43,5310	0,0077	0,74
77,6	0,4	3,9	43,5234	0,001	0,0
93,0	0	0	43,5233	0,0	0,0

Füllung der Poren.

% H_2SO_4	Tension	% der maximalen Tension	Gewichtsveränderung	gr Wasser im Filter	gr Wasser pro 100 gr Substanz
93,0	0	0	43,5234	0,0	0,0
77,6	0,5	3,9	43,5233	0,0	0,0
65,5	1,4	11,0	43,5310	0,0077	0,74
60,5	2,3	18,1	43,5348	0,0115	1,10
55,4	3,4	26,7	43,5442	0,0209	2,02
49,7	4,8	37,8	43,5520	0,0287	2,75
44,75	5,0	45,6	43,5559	0,0326	3,13
44,2	6,8	53,5	43,5639	0,0406	3,9
37,45	8,0	62,9	43,5690	0,0457	4,4
33,1	9,0	70,8	43,5784	0,0551	5,30
28,1	9,98	78,6	43,5877	0,0644	6,20
23,05	10,8	86,1	43,5988	0,0755	7,26
14,8	11,7	92,6	43,6113	0,0880	8,46
10,6	12,03	94,7	43,6267	0,1034	9,9
0	12,7	100,0	43,6863	0,1630	15,7

Die Dampfdruckisothermen ähneln denen des gealterten Kieselsäuregels. Sie weisen wie dieses ein Hysteresisgebiet O O_1 O_3 O auf. Ein Unterschied zeigt sich in dem viel stärker gegen die Abszisse geneigten Verlaufe dieses Stückes und kürzerem Teil O_0 O_1. Längs des Weges O_3 O O_1 geht neben der Wasserabgabe eine Volumenverminderung einher, die die Ausbildung stark konkaver Menisken verhindert. Wenn solche Menisken sich auszubilden im Begriffe sind, schrumpft das Gel um einen bestimmten Betrag und die Menisken ebnen sich wieder aus. Die Wasserabgabe im Umschlaggebiet erfolgt erst bei 5,8 mm Hg.

Die Übereinstimmung im charakteristischen Verlauf der Hysteresis mit der des Kieselsäuregels erlaubt die Anwendung der Kapillaritätstheorie. Die aus der Formel (4) errechneten Kapillardurchmesser, entsprechend den verschiedenen Dampfdruckerniedrigungen von P_0 bis P_1, sind in Tabelle VIII wiedergegeben.

Tabelle VIII.

cm Hg	2 r µµ
1,2	38,92
1,17	26,8
1,09	14,40
0,9	6,40
0,78	4,52
0,7	3,70
0,6	2,94
0,55	2,62
0,3	2,36

$T = 73{,}26$ dyn/cm
$s_0 = 1{,}274 \cdot 10^{-5}$
$\sigma = 0{,}99913$
$p_0 = 1{,}27$

Es war zu erwarten, daß die Werte weit unter der Größenordnung derer lagen, die unter Anwendung der Methode der Steighöhenmessung und der Durchflußgeschwindigkeit erhalten wurden. Denn die obige Berechnung der Durchmesser geht auf die Dampfspannung im Umschlaggebiet zurück; sie erstreckt sich also auf ein ganz anderes Gebiet als dasjenige ist, für welches die größeren Hohlräume in Betracht kommen. Aus der Tabelle VII ist zu ersehen, daß die Filter im Tensionsraum nicht mehr als 22% Wasser aufnehmen, während sie nach der Durchtränkung mit Wasser bis 100% im Falle des Filters I ter Sorte, 36 – 37% Wasser im Falle des Filters IIIter Sorte aufgenommen haben. Man erkennt also, daß im Dampfraum der größte Teil der Poren überhaupt nicht gefüllt wird, sodaß durch die Untersuchung der Entwässerungs- und Bewässerungsisotherme ein Bild über diejenigen Hohlräume gewonnen wird, die bei der Filtration keine Rolle spielen.

Mit Hilfe der Methode zur Messung kleiner Quellungsbeträge im Tensionsraum[1]) wurde versucht festzustellen, ob sich beim Membranfilter Quellungserscheinungen im Tensionsraum zeigten. Es wurde die in der erwähnten Abhandlung angegebene Arbeitsweise innegehalten, auch Aufstellung und Anordnung der Apparatur waren dieselbe.

Die Untersuchung wurde an einem Filter I ter Sorte vorgenommen. Ein kreisrundes Blättchen von 4,4 mm Durchmesser war mehrere Tage über konz. Schwefelsäure

[1]) P. A. Thiessen und Carius: Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband zur Kolloidztschr. Bd. **36**, 247 (1925).

getrocknet worden. Es wurde hierauf in das mit konz. Schwefelsäure beschickte Tensionsgefäß gebracht und nach 8 Tagen eine der Dicke des Plättchens proportionale Größe gemessen. Es zeigte sich während dieser Zeit kein Gang. Die Dicke des trockenen Plättchens errechnete sich zu 0,017 cm. In die Tension des gesättigten Wasserdampfes gebracht, ergab sich nach 8 Tagen ein Ausschlag von 10 Skalenteilen entsprechend einer Dickenzunahme von 0,0220 mm (Tab. IX, Spalte 3 und 4). Nach abermaligem Austausch des Wassers gegen konz. Schwefelsäure ging der Ausschlag innerhalb 5 Tagen um 10 Skalenteile zurück.

Hierauf wurde der Reihe nach das Filterplättchen 10 verschiedenen Tensionen ausgesetzt. Unter der Einwirkung der Tensionen von O und 8 mm Hg war kein Gang an der Skala zu bemerken. Bei der Tension 8 mm Hg stieg der Ausschlag innerhalb 8 Tagen um 3 Skalenteile. Bei der Anwendung steigender Tensionen bis zur Tension des gesättigten Wasserdampfes war ein fortlaufender Gang bis zu einem Ausschlag von 10 Skalenteilen zu beobachten. Die bei den verschiedenen Tensionen erhaltenen Ausschläge sind in Tabelle IX, Spalte 3 wiedergegeben:

Tabelle IX.

1	2	3	4
% H_2SO_4	Tension mm Hg	Skalenteile	Zunahme der Höhe „h“ in mm
37,45	8,0	3,75	0,00825
33,1	9,0	4,0	0,00882
20,5	19,0	5,5	0,0121
10,6	12,03	7,0	0,0154
0	12,7	10,0	0,0220

Es wurde also eine allerdings erst von bestimmten Wasserdampfkonzentrationen an meßbare Quellung beob-

achtet. Die obigen Berechnungen der Porendurchmesser müssen daher in den Fällen, in denen neben der Füllung der Poren Flüssigkeit unter Quellung aufgenommen wird, gegebenenfalls modifiziert werden.

Zusammenfassung.

1. Nach Untersuchung der aus Collodiumwolle hergestellten Membranfilter von E. de Haën auf ihr Verhalten beim Trocknen und ihre Durchlässigkeit für Wasser zeigte es sich, daß trotz Verwendung desselben Ausgangsmaterials sich Filter verschiedener Eigenschaften herstellen lassen. Scharfes Trocknen der in Wasser aufbewahrten Filter hat eine dauernde Veränderung der Struktur zur Folge, die die Durchflußgeschwindigkeit von Wasser gegen die feucht gehaltenen Filter verlangsamte. Die Filter zeigten an beiden Flächen eine verschieden dichte Anordnung von fester Substanz, sodaß sie an der oberen glatten Seite feinporiger als an der unteren waren, was für ihren Verwendungszweck und ihre praktische Anwendung sehr vorteilhaft ist, jedoch die vorliegende Untersuchung etwas erschwert hat. Dünnschnitte ließen die verschieden dichte Anordnung der festen Substanz klar erkennen und zeigten zugleich die bei Gelen häufig auftretende körnige Struktur.

2. Es wurde aus der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser nach der Methode von Bechhold der mittlere Porendurchmesser verschieden schnell filtrierender Filter (5 Sek. bis 110 Sek. Filter) bestimmt. Er wurde für die einzelnen Filter innerhalb der Größenordnung von 75,40 μμ für 110 Sek. Filter bis 450,80 μμ für 5 Sek. Filter gefunden.

Die mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Werte, wurden, verglichen mit den durch Filtration von Goldhydrosolen bestimmter Teilchengröße ermittelten Resultaten, als etwas zu groß gefunden.

So wurde für ein 110 Sek. Filter ein mittlerer Porendurchmesser von 75,4 μμ nach der Methode von Bechhold berechnet, dasselbe Filter ließ aber Teilchen eines Goldhydrosols von 104 μμ Durchmesser zu einem großen Teil noch durch.

3. Die aus der Messung der Steighöhe in Abhängigkeit von der Zeit auf Grund der Gleichung

$$\frac{r}{2} \cdot \cos \alpha = \frac{K'}{\gamma \cdot f}$$

bestimmten Werte für die Porendurchmesser sind nicht einwandfrei, da die Gleichung den Vorgang des Aufstiegs einer Flüssigkeit in den hier vorliegenden Membranfiltern nicht genau wiedergibt. Die Anwendung der Gleichung zur Berechnung der Kapillardurchmesser ist daher nicht zulässig.

4. Es wurde die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurve des 1911 von Anderson hergestellten Kieselsäuregels aufgenommen. Der Verlauf der Kurve steht mit der Theorie im Einklang. Es zeigte sich, daß der Umschlagspunkt bei höherem Dampfdruck lag, daß also die Alterung Porenvergrößerung verursacht hatte. Aus der Dampfdruckerniedrigung, die Wasser erleidet, wurden die Kapillardurchmesser der größten und kleinsten Poren bei den Punkten O (2 r) bezw. O_1 ($2 r_1$) errechnet zu

$2 r$ μμ	$2 r_1$ μμ
26,88	5,48

5. Die Aufnahme der Dampfdruckisotherme des Membranfilters ergab eine große Ähnlichkeit mit der des Kieselsäuregels. Es zeigte sich die typische Hysteresis. Eine Eigentümlichkeit bestand in der starken Neigung der Entwässerungskurve gegen die Abszisse, die auf die geringe Quellung, die vielleicht die Substanz bei höheren Wasserdampftensionen erfährt und auf die Variationen der Poren-

größe zurückzuführen ist; ferner in dem kürzeren Stück O O_1. Die nach der Kapillaritätstheorie berechneten Kapillardurchmesser längs der Kurve O O_1 O_2 liegen zwischen den Größenordnungen von 2,4 μμ bis 39,0 μμ.

6. Die Messungen ergaben, daß bei getrockneten Filtern keinerlei Quellungs- und Entquellungsvorgänge mehr auftraten, während solche, die noch in feuchtem Zustande in Wasser gelegt waren, zu quellen vermögen, also einen Rest der gallertartigen Struktur besitzen, die die Äther- Alkohol-Collodiumfilter auch haben.

Die Dampfdruckmessung gestattet, wie schon erwähnt, nur Schlüsse über die Feinstruktur der Membranfilter, die bei kapillarem Aufstieg und bei Filtration nicht in Betracht kommen. Bei der Filtration können nur die gröberen Poren wirksam sein, da die feineren dem Wasser zu großen Widerstand entgegensetzen.

Bei der Untersuchung wurden, wie bei Gelen häufig, Durchmesser verschiedenster Größe erhalten.

Lebenslauf.

Ich, Carl Carius, wurde am 14. März 1891 als Sohn des Geh. Sanitätsrats Dr. Fr. Carius und seiner Ehefrau geb. v. Schmidt in Detmold geboren. Das dortige Gymnasium besuchte ich bis Sekunda. Meine Reifeprüfung bestand ich an dem städtischen Gymnasium zu München-Gladbach. Seit dem August 1910 gehörte ich als aktiver Offizier dem ehemaligen 1. Hannoverschen Infanterie-Regiment Nr. 1 kgl. preuß. Nr. 74 an, bei dem ich den Feldzug 1914–18 als Kompagnie- und Bataillonsführer in der Front mitmachte. Nach Teilnahme an den Grenzschutzkämpfen und an der Bekämpfung der inneren Unruhen begann ich im Oktober 1920 in Göttingen Chemie zu studieren.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren: Zsigmondy, Windaus, Remy, Jander, Borsche, Tammann, Wienhaus, Pohl, Frank, Oldenberg, Stille.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus. Herrn Prof. Zsigmondy, durch den ich die Anregung zu vorliegender Arbeit erhalten habe und der mich bei ihrer Ausführung zu jeder Zeit auf das liebenswürdigste unterstützt hat, möchte ich ganz besonders danken.